

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072728

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C08F293/00

C08F 8/00

C08F 16/18

(21)Application number : 11-248624

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1999

(72)Inventor : AOSHIMA SADATO
OKI HIROYUKI

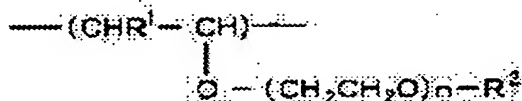
(54) BLOCK POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermally stable diblock polymer having a heatresponsive component, which polymer comprises a product prepared by bonding a PVA polymer component to a component of a polymer that can give an aqueous solution having a cloud point through an ether linkage.

SOLUTION: Also a triblock polymer of an ABA type (wherein A is a component of a polymer that can give an aqueous solution having a cloud point, B is a PVA polymer component, and B is bonded to each A through an ether linkage) is a thermally stable one. It is desirable that the polymer that can give an aqueous solution having a cloud point is a polyalkenyl ether type polymer desirably having structural units of the formula, wherein R1 is H or CH3; R2 is H or a monovalent organic group; and n is 1-10 when R2 is H or is 0-10 when R2 is H.

Each of the block polymers is produced by adding a polymerization stop being a PVA polymer having an OH group on at least either terminal during the polymerization or after the reaction in synthesizing a polyalkenyl ether type polymer by a cationic polymerization process.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(書誌+要約+請求の範囲)

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開2001-72728(P2001-72728A)
 (43)【公開日】平成13年3月21日(2001. 3. 21)
 (54)【発明の名称】ブロックポリマー及びその製造方法
 (51)【国際特許分類第7版】

C08F293/00
 8/00
 16/18

【FI】

C08F293/00
 8/00
 16/18

- 【審査請求】未請求
 【請求項の数】8
 【出願形態】OL
 【全頁数】7
 (21)【出願番号】特願平11-248624
 (22)【出願日】平成11年9月2日(1999. 9. 2)
 (71)【出願人】
 【識別番号】000001085
 【氏名又は名称】株式会社クラレ
 【住所又は居所】岡山県倉敷市酒津1621番地
 (72)【発明者】
 【氏名】青島 貞人
 【住所又は居所】千葉県柏市明原2-9-10-307
 (72)【発明者】
 【氏名】大木 弘之
 【住所又は居所】岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 【テーマコード(参考)】

4J026
 4J100

【Fターム(参考)】

4J026 HA10 HA25 HA32 HA39 HB10 HB25 HB32 HB39 HB45 HB47 HB49 HE01 HE02
 4J100 AD02P AE03Q AE09Q BA02Q BA04Q BA05Q BA06Q BC43Q CA04 CA25 CA27 DA01 DA61 FA08 FA34 JA01 JA02

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、ポリビニルアルコール系重合体成分及び水溶液が曇点を有する重合体成分からなり、かつ熱的に安定なブロックポリマー及びその製造方法を提供することにある。
 【解決手段】本発明の課題は、ポリビニルアルコール系重合体成分及び水溶液が曇点を有する重合体成分からなり、両成分がエーテル結合を介して連結されたブロックポリマー及びその製造方法により達成される。

【特許請求の範囲】

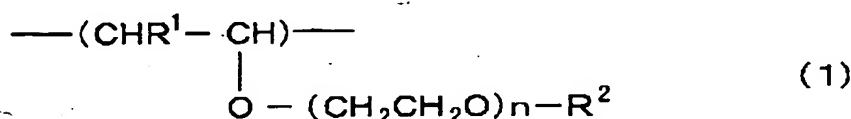
【請求項1】 ポリビニルアルコール系重合体成分と、水溶液が曇点を有する重合体成分とからなり、両成分がエーテル結合を介して連結されたことを特徴とするジブロックポリマー。

【請求項2】 ポリビニルアルコール系重合体をB成分とし、水溶液が曇点を有する重合体をA成分とし、かつ各成分がエーテル結合を介して連結されたことを特徴とするABA型のトリブロックポリマー。

【請求項3】 水溶液が曇点を有する重合体がポリアルケニルエーテル系重合体である請求項1または2記載のブロックポリマー。

【請求項4】 ポリアルケニルエーテル系重合体が下記の一般式(1)で表される構造単位を有するポリアルケニルエーテル系重合体である請求項3記載のブロックポリマー。

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は水素原子または一価の有機基を示す。 R^2 が水素原子の場合、 n は1～10の整数を示し、 R^2 が一価の有機基の場合、 n は0～10の整数を示す。)

【請求項5】 ポリアルケニルエーテル系重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.0～1.3であり、かつ、数平均分子量(M_n)が500以上である請求項3または4記載のブロックポリマー。

【請求項6】 ポリビニルアルコール系重合体成分とポリアルケニルエーテル系重合体成分からなるブロックポリマーを製造する際に、ポリアルケニルエーテル系重合体をカチオン重合法によって合成し、かつ、この重合の停止剤として重合体片末端あるいは両末端に水酸基を含有するポリビニルアルコール系重合体、あるいはビニルエステルの単独重合体またはビニルエステルの共重合体、あるいはこれらビニルエステル系重合体の鹼化物を重合中に共存させるか、あるいは重合反応後に添加することを特徴とするブロックポリマーの製造方法。

【請求項7】 ポリビニルアルコール系重合体成分とポリアルケニルエーテル系重合体成分からなるブロックポリマーを製造する際に、ポリアルケニルエーテル系重合体をカチオン重合法によって合成し、かつ、この重合の停止剤として重合体片末端あるいは両末端に水酸基を含有するエチレン/ビニルエステル共重合体、あるいはこれの鹼化物を重合中に共存させるか、あるいは重合反応後に添加することを特徴とするブロックポリマーの製造方法。

【請求項8】 カチオン重合法によって得られるポリアルケニルエーテル系重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.0～1.3であり、かつ数平均分子量(M_n)が500以上である請求項6または7記載のブロックポリマーの製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリビニルアルコール(以下PVAと略記することがある)系重合体成分及び水溶液が曇点を有する重合体成分からなり、両成分がエーテル結合を介して連結されたブロックポリマー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリマーに有用な特性を持たせるための手段として、汎用ポリマーに改質処理を加えたり、機能性基あるいは反応性基を付与したり、初めから機能性基あるいは反応性基を有するモノマーを重合あるいは共重合したり、あるいはポリマー鎖に第2の成分である異種のポリマーをグラフト的あるいはブロック的に結合させるなどの種々の方法が提案されている。これらのうちポリマー鎖に第2の成分である異種のポリマーをグラフト的あるいはブロック的に結合させる方法が最も一般的であり、いわゆるグラフトポリマーあるいはブロックポリマーの製造技術に関する提案が数多くなされている。PVA系重合体を1成分とするブロックポリマーの合成法としては、例えば、末端にチオール基を有するポリ酢酸ビニルを連鎖移動剤として用いて種々のモノマーをラジカル重合した後、けん化することによりブロック共重合体を合成する方法(特開昭59-189111号公報参照)等が報告されている。これらのうち、特に、PVA系重合体成分及び水溶液が曇点を有する重合体成分からなるブロックポリマーは、代表的な水溶性樹脂であるPVA系重合体に刺激応答性を付与した機能性ポリマーであり、工業的価値が極めて高いものである。

【0003】PVA系重合体成分及び水溶液が曇点を有する重合体成分からなるブロックポリマーとしては、例えば、末端にチオール基を有するポリアルケニルエーテル類、あるいはポリ(N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド類)を連鎖移動剤として用いて、酢酸ビニルをラジカル重合した後、けん化することによりブロックポリマーを合成する方法(特開平6-136036号公報参照)が報告されている。しかし、この手法を応用して得られるブロックポリマーは、PVA系重合体成分と水溶液が曇点を有する重合体成分が、S(イオウ基)を介して結合しているため熱的に不安定であり、乾燥時、あるいは加熱時に着色し易いと言う問題点があった。

【0004】また、PVA系重合体成分及び水溶液が曇点を有するポリアルケニルエーテル成分からなるブロックポリマーの合成法としては、近年、いわゆるリビング重合法が見出されており(特開昭62-257910号公報、特開昭62-257911号公報、特開平1-108202号公報、特開平1-108203号公報参照)、この方法を用いて、ベンジルビニルエーテルと他のアルケニルエーテルとをブロック共重合した後、脱ベンジル化することにより、PVA成分及びポリアルケニルエーテル成分からなるブロックポリマーを合成する方法が知られている。しかしながら、この方法では脱ベンジル化に液体アンモニア中でのナトリウムラジカルを用いるために、大量に合成することが困難であるという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点のないPVA系重合体成分及び水溶液が曇点を有する重合体成分からなり、かつ熱的に安定なブロックポリマー及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、PVA系重合体成分(B成分)と、水溶液が曇点を有する重合体成分(A成分)とからなり、両成分がエーテル結合を介して連結されたAB型ジブロックポリマー、あるいはABA型のトリブロックポリマーが上記目的を達成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容をさらに詳細に説明する。本発明のブロックポリマーの一成分を構成するPVA系重合体成分(B成分)は、通常ビニルアルコール単位とビニルエステル単位からなる。ビニルエステル単位としては、酢酸ビニルや、ピバリン酸ビニル、蟻酸ビニルのような側鎖の嵩高いビニルエステルまたは極性の高いビニルエステル類から誘導される単位が通常選ばれる。

【0008】該PVA系重合体成分のけん化度は通常70モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。ここで、けん化度はビニルエステル単位のけん化によりビニルアルコール単位に変換され得る単位に対する、けん化後のビニルアルコール単位の割合を表したものであり、残基はビニルエステル単位である。

【0009】該PVA系重合体成分は、本発明の効果を損なわない範囲ならば、これを変性する目的で各種共重合モノマー単位を有していても差し支えない。このような共重合モノマー単位としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩と4級塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩と4級塩、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、マレイン酸およびその塩とエステル、イタコン酸およびその塩とエステル、ビニルトリメキシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル等から誘導される単位を挙げることができる。これらの中でも、エチレンから誘導される単位が好ましい。これら共重合モノマーの使用割合は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に限定されるものではないが、好ましくは0～15モル%であり、さらに好ましくは0～10モル%である。

【0010】該PVA系重合体からなる成分の重合度は、最終的に得られるブロックポリマーの用途によって適宜選ばれるが、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上、さらに好ましくは2,000以上である。また、水溶液の粘度や、成膜性や延伸等の加工特性の点からは、好ましくは30,000以下である。ここで、重合度はJIS K-6726により求めた粘度平均重合度である。

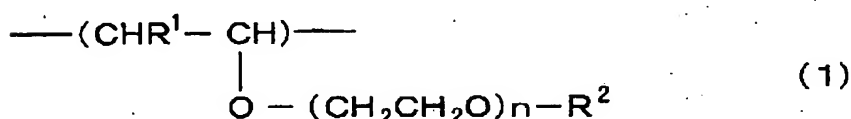
【0011】本発明におけるPVA系重合体成分の立体規則性としては特に制限はないが、アタクチック構造またはアタクチック構造に近いシンジオタクチック構造が好ましく、アタクチック構造がより好ましい。

【0012】本発明におけるブロックポリマー中のもう一方の成分(A成分)である、水溶液が曇点を有する重合体成分としては、重合体水溶液が曇点を有するものであれば特に制限はないが、そのなかでも重合体水溶液の曇点が0～100℃であるものが好ましく、20～95℃であるものがより好ましく、30～95℃であるものがより好ましく、30～80℃であるものがさらに好ましい。これらの重合体水溶液の曇点は、温度制御装置、熱電対及び攪拌装置を備えたUVセル中に重合体の1重量%水溶液をいれ、1℃/分の速度で昇温(または降温)した時の500nmの光線透過率が、100%から0%(または0%から100%)に変化する温度から求めた値である。

【0013】水溶液が曇点を有する重合体成分の具体例としては、下記の一般式(1)で表される構造単位を有するポリアルケニルエーテル系重合体(高分子学会予稿集、vol. 40、No. 6、P. 1710)等が挙げられる。

【0014】

【化2】



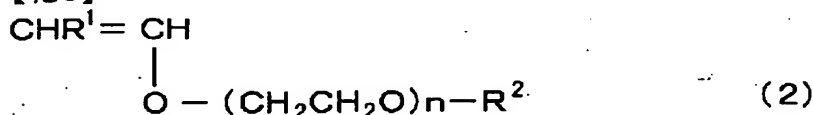
【0015】(式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は水素原子または一価の有機基を示す。R²が水素原子の場合、nは1～10の整数を示し、R²が一価の有機基の場合、nは0～10の整数を示す。)

【0016】上記の一般式(1)における R^2 は水素原子または一価の有機基を示す。一価の有機基としては、炭素数1～10の有機基が好ましく、炭素数1～5の有機基がより好ましい。例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基等が挙げられる。それらはヘテロ基で置換されていても良い。

【0017】上記のポリアルケニルエーテル系重合体としては、例えば、下記の一般式(2)で表されるアルケニルエーテルの内、1種または2種以上のアルケニルエーテルを重合させたものを挙げることができる。また、1種または2種以上のアルケニルエーテルを重合させた後、別のアルケニルエーテルを添加してさらに重合させたブロック共重合体も挙げることができる。

【0018】

【化3】



【0019】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は水素原子または一価の有機基を示す。 R^2 が水素原子の場合、 n は1～10の整数を示し、 R^2 が一価の有機基の場合、 n は0～10の整数を示す。)

【0020】上記の一般式(2)における R^2 は水素原子または一価の有機基を示す。一価の有機基としては炭素数1～10の有機基が好ましく、炭素数1～5の有機基がより好ましい。例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基等が挙げられる。それらはヘテロ基で置換されていても良い。

【0021】上記の一般式(2)で表されるアルケニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、プロポキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、2-メトキシエトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエトキシエチルビニルエーテル、2-メトキシ-2-エトキシエトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシ-2-エトキシエトキシエチルビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルプロペニルエーテル、エトキシエチルプロペニルエーテル、プロポキシエチルプロペニルエーテル、ブトキシエチルプロペニルエーテル、2-メトキシエトキシエチルプロペニルエーテル、2-エトキシエトキシエチルプロペニルエーテル、2-メトキシ-2-エトキシエトキシエチルプロペニルエーテル、フェノキシエチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

【0022】水溶液が曇点を有する重合体の数平均分子量(M_n)は、最終的に得られるブロックポリマーの用途によって適宜選択されるが、好ましくは500～1,000,000であり、より好ましくは1,000～500,000である。また、水溶液が曇点を有する重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により標準ポリスチレン検量線から求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、好ましくは1.0～10.0であり、より好ましくは1.0～5.0である。

【0023】水溶液が曇点を有する重合体としてポリアルケニルエーテル系重合体を選び、この成分の合成法として、後述するリビングカチオン重合法を利用する場合は、該重合体の分子量はモノマーと重合開始剤とのモル比によってほぼ一義的に決まるため、モノマーと重合開始剤との使用量の割合を変えることによって、重合体の分子量を広い範囲にわたって制御可能である。リビングカチオン重合によって得られるポリアルケニルエーテル系重合体の数平均分子量(M_n)は、最終的に得られるブロックポリマーの用途によって適宜選択されるが、好ましくは500～1,000,000であり、より好ましくは1,000～500,000である。また、得られる重合体のGPC法により標準ポリスチレン検量線から求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は通常1.0～1.3の範囲であり、さらに好ましくは1.0～1.25の範囲である。

【0024】本発明のブロックポリマーの製造方法としては、PVA系重合体成分と、水溶液が曇点を有する重合体成分とからなり、かつ両成分がエーテル結合を介して連結しているブロックポリマーが効率よく製造できる方法であれば特に限定されない。

【0025】ポリアルケニルエーテルを、前記の一般式(2)に示すアルケニルエーテルのカチオン重合法によって合成する際に、この重合の停止剤として片末端あるいは両末端に水酸基を有するPVA系重合体あるいはポリビニルエステル系重合体を重合中に共存させるか、あるいは重合反応

後に添加することによっても、本発明のブロックポリマーを効率よく得ることができる。

【0026】PVA系重合体の片末端、あるいは両末端に水酸基を導入する方法は特に限定されないが、例えば以下の方法が用いられる。

【0027】先ず、PVA系重合体の末端に水酸基を導入する方法としては、いわゆるリビング重合を利用するのが目的とする割合で水酸基を重合体末端に導入できるため好ましい。例えば、トリメチルシリル基、*t*-ブチル基、ベンジル基等で保護した水酸基を導入した重合開始剤により、*t*-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、トリメチルシリルビニルエーテル等のビニルエーテル類等をリビングカチオン重合してこれらのモノマーの単独重合体、あるいはこれらのモノマーのうち2種以上からなるランダム共重合体、あるいはブロック共重合体を得た後、重合開始剤の保護された水酸基を脱保護し、さらに、あるいは同時にビニルエーテルの側鎖を水酸基に変換することによって、それぞれの重合体の片末端に精度よく水酸基を導入できる。あるいは、リビングカチオン重合によってこれらのモノマーの単独重合体、あるいはこれらのモノマーのうち2種以上からなるランダム共重合体、あるいはブロック共重合体を得た後、トリメチルシリル基、*t*-ブチル基、ベンジル基等で保護した水酸基とフリーの水酸基を同時に有する化合物を添加することにより、それぞれの重合体の片末端に精度よく水酸基を導入できる。さらに、両者の方法を同時に行うことにより、重合体の両末端に精度よく水酸基を導入できる。

【0028】リビング重合として近年盛んに検討されているリビングラジカル重合を利用すれば、重合を進行させる上でリビングカチオン重合のように水酸基を保護する必要が無いため、さらに容易に重合体片末端あるいは両末端に水酸基を導入できる。例えば、水酸基を導入した重合開始剤によりビニルエステル類をリビングラジカル重合してこれらのモノマーの単独重合体、あるいはこれらのモノマーのうち2種以上からなるランダム共重合体、あるいはブロック共重合体を得ることでそれぞれの重合体の片末端に精度よく水酸基を導入できる。あるいは、リビングラジカル重合によってこれらのモノマーの単独重合体、あるいはこれらのモノマーのうち2種以上からなるランダム共重合体、あるいはブロック共重合体を得た後、例えばヒドロキシエチルメタクリレートのように水酸基を含有するラジカル重合性のモノマーを重合体の成長末端と当量程度添加することでも、それぞれの重合体の片末端に精度よく水酸基を導入できる。さらに、両者の方法を同時に行うことによっても、重合体の両末端に精度よく水酸基を導入できる。また、過酸化水素を連鎖移動剤としてこれらのモノマーのラジカル重合を行うことによっても、これらの重合体の両末端に水酸基を導入できる。

【0029】次に、カチオン重合法によってポリアルケニルエーテル系重合体成分を得る方法について述べる。ここで使用されるカチオン重合開始剤は、モノマーであるアルケニルエーテルからカルボニウムイオンを生成し、かつ第2、さらには第3のモノマーに付加して重合を進行させる化合物であれば特に限定されず、具体的には、プロトン酸(硫酸、リン酸、塩酸、臭酸、硝酸、弗化水素、沃化水素、酢酸およびこの塩素化物、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等)、金属酸化物およびその他の固体酸(酸化クロム、酸化リン、酸化チタン、酸化アルミ、酸化コバルト、酸化マンガ、酸化モリブデン、シリカアルミナ、酸化バナジウム、硫酸アルミ、硫酸鉄、硫酸クロム等)、ハロゲン(沃素、臭素、塩素、臭化沃素、塩化沃素、塩化臭素)、ハロゲン化金属(ベリリウム、マグネシウム、亜鉛、カドニウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、チタン、ジルコニウム、錫、リン、アンチモン、ニオブ、ビスマス、タリウム、ウラン、レニウム、鉄等の臭化物、塩化物あるいは弗化物)、有機金属化合物(アルミニウムあるいは亜鉛のアルキル化合物、グリニヤール試薬と呼ばれるマグネシウムのアルキル化合物等)、安定なカルボニウムイオン(トリフェニルメチルカルボニウムイオン、トロピリウムイオン等の塩)などが挙げられる。これらの重合開始剤のうち、金属を含有する重合開始剤には、必要に応じてプロトンを生成する化合物(水、アルコールなどのヒドロキシ化合物、プロトン酸等)、あるいはカルボニウムイオンを生成する化合物(ハロゲン化アルキル等)が共触媒として添加される。

【0030】ここで、PVA系重合体を合成するカチオン重合法としては、分子量や組成、構造の制御が容易であり、分子量分布や組成分布が狭い均一なポリマーが得易く、また、PVA系重合体とのブロック化効率が高いため、リビングカチオン重合法が好ましい。

【0031】リビングカチオン重合開始剤は、アルケニルエーテルのカチオン重合をリビング的に進行させるものであれば特に限定されない。例えば、特開昭60-228509号公報において報告されているHI/I₂系重合開始剤、特開昭61-103654号公報、62-257910号公報、特開平1-108202号公報、特開平1-108203号公報および特開平4-318004号公報において報告されている有機アルミニウム化合物とエーテルあるいはエステル等の添加剤とを組み合わせた

重合開始剤等が好適に用いられる。

【0032】本発明のブロックポリマーの数平均分子量(M_n)は、PVA成分を再酢化したポリマーで、5,000~1,000,000であるのが好ましい。本発明のブロックポリマーの数平均分子量(M_n)はGPC法により測定し、標準ポリスチレン換算により求められる。また、ビニルアルコール成分のけん化度については、 $^1\text{H-NMR}$ による酢酸エステル残基の定量により求められる。

【0033】本発明のブロックポリマーは、両成分の組成及び分子量を調節することにより、広範囲な性質を有するものとなる。さらに、ブロックポリマー中の1成分に使用しているポリマーの曇点を示す温度付近で、水溶液粘度が上昇するなどのPVAとは異なる感熱応答性の機能を有していることから、分散剤、樹脂、紙、繊維等の加工処理剤としての用途に好適である。また、水性インク、水性塗料、水性接着剤等を構成する成分あるいはベースポリマーとしての用途にも好適である。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。

【0035】実施例1 三方活栓をつけたガラス容器を準備し、窒素置換後、窒素ガス雰囲気下で加熱しガラス容器内の吸着水を除いた。容器内に t -ブチルビニルエーテル(0.76モラー(以下Mと略記する))、THF(1.0M)、1-トリメチルシロキシエチルアセテート(4.0ミリモラー(以下mMと略記する))及びヘキサンを入れ、系内温度が -20°C に達したところで $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ (20mM)のヘキサン溶液を加えて重合を開始した。57時間後、塩酸性メタノールを加え脱保護した。さらに0.6規定塩酸水溶液で洗浄し、開始剤残さを除き、希水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、反応液を濃縮し、減圧乾燥することにより片末端に水酸基を含有するポリ(t -ブチルビニルエーテル)を回収した。重合率は96%、 $^1\text{H-NMR}$ で求めた末端水酸基導入率は95%、臭化水素で脱保護してPVAに変換した後の重合度は179であった。次に、三方活栓をつけたガラス容器を別途準備し、窒素置換後、窒素ガス雰囲気下で加熱しガラス容器内の吸着水を除いた。容器内に2-メトキシエチルビニルエーテル(0.38M)、酢酸エチル(1.0M)、1-ブトキシエチルアセテート(4.0mM)及びトルエンを入れ、系内温度が 0°C に達したところで $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ (20mM)のトルエン溶液を加えて重合を開始した。1.8時間後、反応停止剤として上述したポリ(t -ブチルビニルエーテル)のトルエン溶液(10重量%(以下wt%と略記する))を、ポリ(t -ブチルビニルエーテル)の末端水酸基のユニット数が $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ の2倍量になるように加え、反応を停止した。反応停止数時間後にメタノールを加え、さらにジクロロメタンで溶液を希釈した後、水洗により開始剤残渣を除いた。その後溶液を濃縮し、減圧乾燥することによって生成ブロックポリマーを回収した。また、ブロックポリマー中のポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)成分の分子量を確認するため、ポリ(t -ブチルビニルエーテル)の代わりにメタノールを加えて重合を停止し、得られたポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)を回収した後、GPCで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は1.1であり、 M_n は8,000であった。次に、得られたポリ(t -ブチルビニルエーテル)とポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)からなるブロックポリマー1.0gをトルエン100mlに溶解して、 0°C 氷浴中で臭化水素ガスを吹き込みながら十分に攪拌した。反応を開始してから約10分後に生成したPVA/ポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)ブロックポリマーが析出して系内が白濁した。さらに20分間臭化水素ガスを吹き込んだ後、沈殿したポリマーを濾別しアンモニア性メタノール及びメタノールにて中和、洗浄した後、減圧乾燥することでPVA/ポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)ブロックポリマーを得た。また、濾液中の溶解成分分析から、上述の条件ではポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)のホモポリマーは約10%であり、残りの90%はポリビニルアルコールとのブロックポリマーであることが判明した。また、ブロックポリマーの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ により確認された。さらに、ビニルアルコールユニットのけん化度を $^1\text{H-NMR}$ で測定すると99%であった。また、得られたポリマーを 180°C 熱風乾燥機中で30分放置したところ、着色、臭気は見られなかった。けん化前のブロックポリマーの溶解性は、メタノール、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、クロロホルム等に可溶であり、水には一部溶解した。一方けん化後のブロックポリマーは、室温の水に可溶となり、メタノールには一部可溶となった。また、けん化後のブロックポリマーの水溶液は感熱応答性があり、室温ではほぼ完全に溶解したが、昇温していくと、 70°C で急激に白濁した。その白濁溶液は、降温させるとほぼ同じ 70°C で元の状態に戻った。一方、この水溶液を 0°C にするとブロックポリマー中のポリビニルアルコールユニットに由来するゲル化が起こり、白濁し、長時間放置すると沈殿が生じた。

【0036】比較例1 三方活栓をつけたガラス容器を準備し、窒素置換後、窒素ガス雰囲気下で加圧

し、ガラス容器内の吸着水を除去した。容器内に2-メトキシエチルビニルエーテル200ml、酢酸エチル200ml、及び重合溶媒のトルエン1540mlを入れ、トリフルオロ酢酸0.84mlと2-ビニロキシエチルチオアセテート1.5mlをトルエン25ml中で混合した溶液20mlを加え、系内温度が0°Cに達したところで $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ (1.0M)のトルエン溶液40mlを加えて重合を開始した。4時間後、メタノール20mlで重合を停止した。この場合、重合率は100% (ガスクロマトグラフィーによる)で、数平均分子量(M_n)は22,000であった。また、ポリマーの末端チオール基を水溶液中で過剰のよう素と反応させて、残ったよう素をチオ硫酸ナトリウムで滴定することにより、末端のチオール基含有量を定量した結果、ポリマー片末端へのチオール基の導入率は109%であり定量的にチオール基が導入されていることが分かった。次いで、酢酸ビニル(VAc)240gをメタノール60gに溶解し、窒素置換をして60°Cに昇温し、開始剤としてAIBN 0.0434gのメタノール溶液を添加した後、直ちに、上述した手法で得られた片末端にチオール基を有するポリ2-メトキシエチルビニルエーテルのメタノール溶液(119g/リットル)を1.7ml/5分の速度で滴下することにより重合を行った。110分後、重合を停止し、ヘキサン中に沈澱させて得られたポリマーを真空乾燥することにより、収量81gのポリマーが得られた。生成ポリマーをメタノールに溶解し(濃度20%)、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc}]=0.05$ (モル比)となるように、NaOHのメタノール溶液を加えて、40°Cでけん化することにより、PVAユニットとポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)ユニットとがS(イオウ基)を介して結合したブロックポリマーが得られた。ブロックポリマーのPVA成分のけん化度は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定すると99.9モル%であり、ブロックポリマー中のビニルアルコール単位と2-メトキシエチルビニルエーテル単位の比は、21/1(モル比)、9.1/1(重量比)であった。得られたブロックポリマーを再酢化して得られた共重合体の数平均分子量(M_n)は113,000、重量平均分子量(M_w)は60,000、 M_w/M_n は1.67であった。得られたポリマーを180°C熱風乾燥機中で30分放置したところ、茶色に着色し、臭気も発生した。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、工業的に有用性の高い、感熱応答性のポリマー成分を有し、かつ、熱的に安定なブロックポリマー及びその製造方法を提供することが可能である。